

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
**Image Problem Mailbox.**

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(AC)

(51) 国際特許分類6 C03C 3/091, 3/093	A1	(11) 国際公開番号 WO97/11920
		(43) 国際公開日 1997年4月3日(03.04.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02751		(81) 指定国 DE, JP, KR, US.
(22) 国際出願日 1996年9月25日(25.09.96)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平7/276760 1995年9月28日(28.09.95)	JP	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本電気硝子株式会社 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.)[JP/JP] 〒520 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 Shiga, (JP)		
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 三和晋吉(MIWA, Shinkichi)[JP/JP] 〒520 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 後藤洋介, 外(GOTO, Yosuke et al.) 〒105 東京都港区西新橋1丁目4番10号 第三森ビル Tokyo, (JP)		

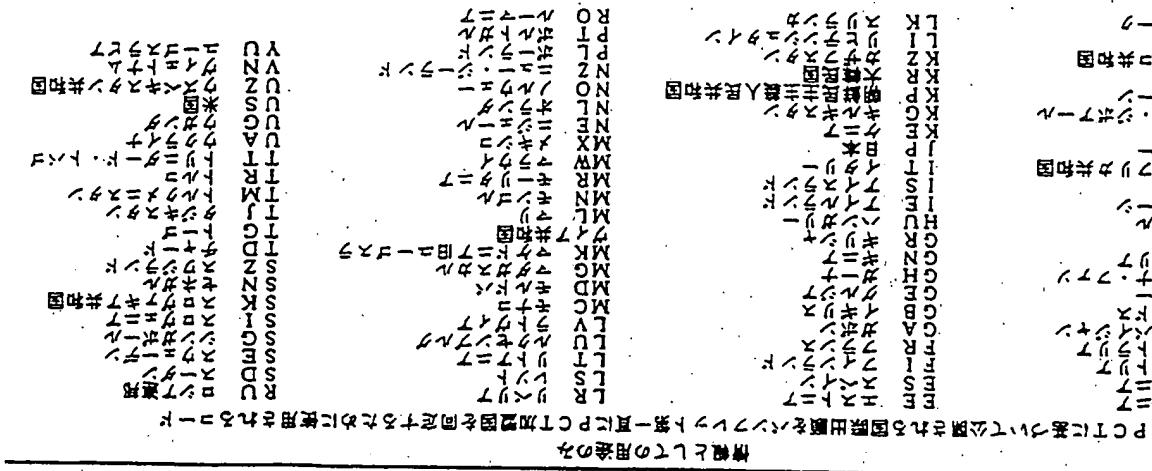
(54) Title: ALKALI-FREE GLASS SUBSTRATE

(54) 発明の名称 無アルカリガラス基板

(57) Abstract

An alkali-free glass substrate that is substantially free from any alkali metal oxide, has a chemical resistance and a high strain point, is excellent in meltability and devitrification resistance, and comprises on the weight basis 58.0 to 68.0 % SiO<sub>2</sub>, 10.0 to 25.0 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0 to 15.0 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 to 2.9 % MgO, 0 to 8.0 % CaO, 0.1 to 5.0 % BaO, 0.1 to 10.0 % SrO, 0 to 5.0 % ZnO, 0 to 5.0 % ZrO<sub>2</sub>, and 0 to 5.0 % TiO<sub>2</sub>.

莫質的(乙)金屬氧化物含有量，耐藥品性有限公司，高，重點有限公司  
乙乙乙，藥丸丸藥性及口服液藥性，莫質的(乙)金屬氧化物含有量，重  
量百分率乙， $\text{SiO}_2$  58. 0~68. 0%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  10. 0~25. 0%， $\text{B}_2\text{O}_3$  3. 0~15. 0%， $\text{MgO}$  0~2. 9%， $\text{CaO}$  0~8. 0%， $\text{BaO}$  0. 1~5. 0%， $\text{SrO}$  0. 1~1. 0%， $\text{ZnO}$  0~5. 0%， $\text{ZrO}_2$  0~5. 0%， $\text{TiO}_2$  0~5. 0% 莫質有限公司。



## 明細書

## 無アルカリガラス基板

技術分野

本発明は、液晶ディスプレイ、ELディスプレイ等のディスプレイ、フィルター、センサー等の基板として用いられる無アルカリガラス基板に関するものである。

背景技術

従来より、液晶ディスプレイ等のフラットパネルディスプレイ、フィルター、センサー等の基板として、ガラス基板が広く使用されている。

この種のガラス基板の表面には、透明導電膜、絶縁膜、半導体膜、金属膜等が成膜され、しかもフォトリソグラフィーエッティング（フォトエッティング）によって種々の回路やパターンが形成される。これらの成膜、フォトエッティング工程において、ガラス基板には、種々の熱処理や薬品処理が施される。

例えば、薄膜トランジスタ（TFT）型アクティブマトリックス液晶ディスプレイの場合、ガラス基板上に絶縁膜や透明導電膜が成膜され、さらにアモルファスシリコンや多結晶シリコンのTFTが、フォトエッティングによって多数形成される。このような工程において、ガラス基板は、数百度の熱処理を受けると共に、硫酸、塩酸、アルカリ溶液、フッ酸、バッファードフッ酸等の種々の薬品による処理を受ける。

特にバッファードフッ酸は、絶縁膜のエッティングに広く用いられるが、ガラスを侵食してその表面を白濁させやすく、またガラス成分と反応して反応生成物ができる、これが工程中のフィルターをつまらせたり、基板上に付着することがある。

また塩酸は、ITO膜やクロム膜のエッティングに用いられるが、これもガラスを侵食してその表面を変色させたり、白濁やクラックを生じさせ易い。よって、この種のガラス基板には、耐バッファードフッ酸性と耐塩酸性を付与することが大変重要となる。



が存在するが、このガラスは耐酸性に劣るため、フォトエッティング工程においてガラス基板の表面に変質や白濁、荒れが生じやすく、しかも基板からの溶出成分によって薬液を汚染しやすい。さらにこのガラスは、歪点が低いため、熱収縮や熱変形を起こしやすく、耐熱性に劣っている。また、その密度も、 $2.76\text{ g/cm}^3$  と高い。

また、アルミノ珪酸塩ガラスは、耐熱性に優れているが、現在市場にあるガラス基板の多くが、溶融性が悪く、大量生産に向きである。また、これらのガラス基板は、密度が $2.7\text{ g/cm}^3$  以上と高かったり、耐バッファードフッ酸性に劣るものが多く、全ての要求特性を満足するものは未だ存在しないというのが実情である。

そこで、本発明の目的は、上記した要求特性項目 (1) ~ (5) の全てを満足し、しかも密度が $2.55\text{ g/cm}^3$  以下の無アルカリガラス基板を提供することである。

### 発明の開示

本発明の無アルカリガラス基板は、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  58.0~68.0%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  10.0~25.0%， $\text{B}_2\text{O}_3$  3.0~15.0%， $\text{MgO}$  0~2.9%， $\text{CaO}$  0~8.0%， $\text{BaO}$  0.1~5.0%， $\text{SrO}$  0.1~10.0%， $\text{ZnO}$  0~5.0%， $\text{ZrO}_2$  0~5.0%， $\text{TiO}_2$  0~5.0% の組成を有し、実質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする。

### 発明の実施するための最良の形態

本発明の無アルカリガラス基板は、重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  58.0~68.0%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  10.0~25.0%， $\text{B}_2\text{O}_3$  3.0~15.0%， $\text{MgO}$  0~2.9%， $\text{CaO}$  0~8.0%， $\text{BaO}$  0.1~5.0%， $\text{SrO}$  0.1~10.0%， $\text{ZnO}$  0~5.0%， $\text{ZrO}_2$  0~5.0%， $\text{TiO}_2$  0~5.0% の組成を有し、実質的にアルカリ金属酸化物を含有しないものである。

本說明書之效力，為於本辦法之實施或修改之時起，並適用於本辦法之修改。

多いと、ガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく悪化するため好ましくない。すなわちガラスをバッファードフッ酸で処理する際に、ガラス中のCaO成分と、バッファードフッ酸による反応生成物が、ガラス表面に多量に析出してガラス基板を白濁させやすくなる。それとともに、反応生成物によってガラス基板上に形成される素子や薬液が汚染されやすくなる。

BaOは、ガラスの耐薬品性、耐失透性を向上させる成分である。BaOの含有量は、0.1～5.0%，好ましくは、0.1～4.5%である。0.1%より少ないと、上記効果が得られず、5.0%より多いと、ガラスの密度が上昇するため好ましくない。

SrOは、BaOと同様にガラスの耐薬品性を向上させると共に、失透性を改善させる成分である。しかも、SrOはBaOに比べて、溶融性を悪化させにくいという特徴を有している。しかし、SrOを多量に含有すると、ガラスの密度が高くなるため好ましくない。従って、SrOの含有量は、0.1～10.0%，好ましくは1.0～9.0%である。

ZnOは、耐バッファードフッ酸性を改善すると共に、溶融性を改善する成分である。ZnOの含有量は、0～5.0%である。5.0%より多いと、逆にガラスが失透しやすくなると共に、歪点が低下するため、優れた耐熱性が得られない。

ただしMgO、CaO、SrO、BaO及びZnOの合量が5.0%より少ないと、高温での粘性が高くなり、溶融性が悪くなると共に、ガラスが失透しやすくなる。一方、MgO、CaO、SrO、BaO及びZnOの合量が20.0%より多いと、ガラスの密度が高くなるため好ましくない。

ZrO<sub>2</sub>は、ガラスの耐薬品性、特に耐酸性を改善すると共に、高温粘性を下げて溶融性を向上させる成分である。ZrO<sub>2</sub>の含有量は、0～5.0%，好ましくは0.1～4.0%である。5.0%より多いと、失透温度が上昇し、ジルコンの失透異物が析出しやすくなる。

TiO<sub>2</sub>も、耐薬品性、特に耐酸性を改善すると共に、高温粘性を低下し、溶融性を向上させ、さらに紫外線による着色を防止する成分である。即ち、液晶ディスプレイ等を製造する場合、ガラス基板上の有機物を除去するために紫外線を



## 第 1 表

(重量%)

試料No.	本發明例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
組成								
$\text{SiO}_2$	60.0	61.0	59.9	62.5	64.0	61.5	61.0	63.0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17.0	18.0	16.5	20.5	21.0	19.0	13.5	17.0
$\text{B}_2\text{O}_3$	9.0	11.0	9.0	6.0	6.5	7.5	8.5	10.0
$\text{MgO}$	—	0.5	—	1.5	0.5	1.0	—	—
$\text{CaO}$	5.5	3.5	2.1	6.0	7.0	3.0	2.5	7.5
$\text{BaO}$	4.0	1.0	3.5	1.5	0.5	0.5	2.0	0.5
$\text{SrO}$	3.5	2.0	6.5	1.5	0.5	5.0	9.0	1.0
$\text{ZnO}$	0.5	1.0	0.5	—	—	1.0	—	1.0
$\text{ZrO}_2$	0.5	2.0	1.0	—	—	—	1.5	—
$\text{TiO}_2$	—	—	1.0	0.5	—	1.5	2.0	—
密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.50	2.40	2.51	2.45	2.39	2.46	2.51	2.39
歪点 (°C)	681	689	676	691	719	671	668	670
耐塩酸性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐バッファードフッ酸性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐失透性	○	○	○	○	○	○	○	○
$10^{2.5}$ ポイズ温度 (°C)	1592	1611	1604	1621	1623	1625	1605	1594

組成	9	10	本說明則	試料N.:
SiO <sub>2</sub>	63.5	61.5		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.0	18.5		
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	9.0		
MgO	0.2	—		
CaO	6.8	3.0		
BaO	0.5	0.5		
SrO	1.0	5.0		
ZnO	—	1.0		
ZrO <sub>2</sub>	0.5	0.5		
TiO <sub>2</sub>	—	1.0		
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.39	2.45		
融點 (°C)	701	668		
耐火度	○	○		
耐火度 - 融點	○	○		
耐火度 (°C)	1598	1625		
10.2.5 水不溶解度 (°C)				

(重量%)

## 第 3 表

(重量%)

組成	試料No.			
	11	12	13	14
SiO <sub>2</sub>	61.0	62.5	61.0	69.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	18.5	15.0	11.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5	6.5	5.0	5.5
MgO	5.0	2.0	2.5	1.0
CaO	4.5	6.5	3.0	4.0
BaO	4.0	—	7.0	4.0
SrO	2.0	4.0	5.0	3.0
ZnO	1.0	—	1.5	2.0
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.54	2.47	2.63	2.50
歪点 (°C)	650	682	697	660
耐塩酸性	○	△	○	○
耐バッファードフッ酸性	○	×	○	○
耐失透性	×	×	○	×
10 <sup>2.5</sup> ポイズ温度 (°C)	1570	1507	1620	1705

以上，說明「大文字」，本著明的擴了「大文字」，為「大基板」，「大玻璃」，「大膠膜」，  
EL 顯示「大文字」等的「大文字」，「大文字」，「大文字」，「大文字」，  
是「大文字」，特地輕量化為「大文字」，「大文字」，「大文字」，  
「大文字」，「大文字」。

卷之三

耐寒性佳，各試料約300~500 μm的粒徑才具有活力，而尚未起作用。L，二十九白金未一水內訶人乳，1200℃~1100時間熟處理後之發芽率顯著比之未熟處理者，失活力少，而失活力者全數為5%左右。O℃之活力，高溫熱處置為510.2.5℃之相當活力溫度表示之活力為5%，此溫度為110℃，冷凍或形性化溫度之活力為5%。以上之活力本說明之大約是，實質的活力全屬變化物之含有因子，而無因子，耐寒品性，冷凍或形性化溫度，活力之密度為2.55 g/cm<sup>3</sup>以下者為無活力之基質供試之活力之基質。

## 請 求 の 範 囲

1. 重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  58.0~68.0%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10.0~25.0%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  3.0~15.0%,  $\text{MgO}$  0~2.9%,  $\text{CaO}$  0~8.0%,  $\text{BaO}$  0.1~5.0%,  $\text{SrO}$  0.1~10.0%,  $\text{ZnO}$  0~5.0%,  $\text{ZrO}_2$  0~5.0%,  $\text{TiO}_2$  0~5.0%の組成を有し、実質的にアルカリ金属酸化物を含有しないことを特徴とする無アルカリガラス基板。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02751

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C03C3/091, C03C3/093

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C03C3/091, C03C3/093

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-325436, A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), November 13, 1992 (13. 11. 92), Column 1, lines 2 to 9 (Family: none)	1
A	JP, 4-175242, A (Asahi Glass Co., Ltd.), June 23, 1992 (23. 06. 92), Page 1, left column, line 5 to right column, line 8 (Family: none)	1
A	JP, 61-281041, A (Asahi Glass Co., Ltd.), December 11, 1986 (11. 12. 86), Page 1, left column, line 5 to right column, line 16 (Family: none)	1

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"A" document member of the same patent family

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

Date of the actual completion of the international search

December 16, 1996 (16. 12. 96)

Date of mailing of the international search report

December 25, 1996 (25. 12. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/02751

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl' C03C3/091, C03C3/093

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl' C03C3/091, C03C3/093

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1996年  
日本国登録実用新案公報 1994-1996年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP.4-325436,A (日本板硝子株式会社) 13.11月.1992(13.11.92), 第1欄, 第2-9行 (ファミリーなし)	1
A	JP.4-175242,A (旭硝子株式会社) 23.6月.1992(23.06.92), 第1頁, 左欄, 第5行-同 頁, 右欄, 第8行 (ファミリーなし)	1
A	JP.61-281041,A (旭硝子株式会社) 11.12月.1986(11.12.86), 第1頁, 左欄, 第5行- 同頁, 右欄, 第16行 (ファミリーなし)	1

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも  
の

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理  
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

16. 12. 96

## 国際調査報告の発送日

25.12.96

## 国際調査機関の名称及び先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁

印

電話番号 03-3581-1101 内線3416